

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 10-312088

(43)Date of publication of application : 24.11.1998

(51)Int.Cl.

G03G 9/09
G03G 9/087
G03G 15/01

(21)Application number : 09-121224

(71)Applicant : FUJI XEROX CO LTD

(22)Date of filing : 12.05.1997

(72)Inventor : TAKE MICHIO
HASHIMOTO MASAKI
TANIGUCHI SHUICHI

(54) FULL-COLOR TONER COMPOSITION AND FULL-COLOR IMAGE FORMING METHOD

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a full-color toner compsn. which shows good color reproducibility and which gives excellent image stability without changes in the hue when a full-color image is exposed to light.

SOLUTION: This toner compsn. consists of at least a binder resin and a coloring agent, and the binder resin consists of a polyester resin having 2500 to 4500 number average mol.wt., 7000 to 30000 weight average mol.wt., 95 to 120° C softening point and 60 to 75° C glass transition temp. As for the coloring agent, C.I.Pigment Red 122 and C.I.Pigment Red 57:1 are used for the magenta toner, C.I.Pigment Blue 15:3 is used for the cyan toner, and C.I.Pigment Yellow 180 is used for the yellow toner. The coloring agent of the toner preferably contains a product by flashing treatment essentially comprising the polyester resin above described and the color pigments above described, or high-density pigmet pellets.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 15.08.2001

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 3436067

[Date of registration] 06.06.2003

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平10-312088

(43) 公開日 平成10年(1998)11月24日

(51) Int.Cl.⁸

識別記号

F I

G 0 3 G 9/09
9/087
15/01

G 0 3 G 9/08 3 6 1
15/01 J
9/08 3 3 1

審査請求 未請求 請求項の数11 O L (全 8 頁)

(21) 出願番号 特願平9-121224

(22) 出願日 平成9年(1997)5月12日

(71) 出願人 000005496

富士ゼロックス株式会社

東京都港区赤坂二丁目17番22号

(72) 発明者 武 道男

神奈川県南足柄市竹松1600番地 富士ゼロ
ックス株式会社内

(72) 発明者 橋本 雅樹

神奈川県南足柄市竹松1600番地 富士ゼロ
ックス株式会社内

(72) 発明者 谷口 秀一

神奈川県南足柄市竹松1600番地 富士ゼロ
ックス株式会社内

(74) 代理人 弁理士 中島 淳 (外4名)

(54) 【発明の名称】 フルカラートナー組成物及びフルカラー画像形成方法

(57) 【要約】

【課題】 色再現性が良好で、フルカラー画像の光
暴露による色相変化のない、画像安定性に優れたフルカ
ラートナー組成物を提供する。

【解決手段】 少なくとも結着樹脂と着色剤からなり、
該結着樹脂が数平均分子量 $M_n = 2500 \sim 4500$ 、
重量平均分子量 $M_w = 7000 \sim 30000$ 、軟化点が
 $95 \sim 120^\circ \text{C}$ 、ガラス転移点が $60 \sim 75^\circ \text{C}$ であ
るポリエステル樹脂であり、着色剤として、マゼンタト
ナーがC、1ピグメントレッド122およびC、1ピグ
メントレッド57:1、シアントナーがC、1ピグメン
トブルー15:3、イエロートナーがC、1ピグメント
イエロー180を用いる。トナーの着色剤は、前記ポリ
エステル樹脂と、前記各着色剤顔料とを主材とするフラ
ッシング処理生成物、あるいは高濃度顔料ペレットを含
むことが好ましい。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 少なくともマゼンタトナー、シアントナー、イエロートナーの3色からなるフルカラー画像形成用のトナーにおいて、

該トナーが少なくとも結着樹脂と着色剤からなり、該着色剤として、マゼンタトナーがC、1ピグメントレッド122およびC、1ピグメントレッド57：1、シアントナーがC、1ピグメントブルー15：3、イエロートナーがC、1ピグメントイエロー180を用いることを特徴とするフルカラートナー組成物。

【請求項2】 前記フルカラートナー組成物が、前記マゼンタトナー、シアントナー、イエロートナーに、さらに、黒トナーを加えた4色からなることを特徴とする請求項1に記載のフルカラートナー組成物。

【請求項3】 前記黒トナーとして、カーボンブラックを用いることを特徴とする請求項2に記載のフルカラートナー組成物。

【請求項4】 前記結着樹脂が数平均分子量 $M_n=2500\sim4500$ 、重量平均分子量 $M_w=7000\sim30000$ 、軟化点が $95\sim120^\circ\text{C}$ 、ガラス転移点が $60\sim75^\circ\text{C}$ であるポリエステル樹脂であることを特徴とする請求項1乃至3のいずれかに記載のフルカラートナー組成物。

【請求項5】 前記結着樹脂のテトラヒドロフラン不溶分が0～10重量%であることを特徴とする請求項1乃至4のいずれかに記載のフルカラートナー組成物。

【請求項6】 前記着色剤が、結着樹脂100重量部に対して0.5～1.5重量部含有されることを特徴とする請求項1乃至5のいずれかに記載のフルカラートナー組成物。

【請求項7】 前記トナーの平均粒子径が $3\sim9\mu\text{m}$ であることを特徴とする請求項1乃至6のいずれかに記載のフルカラートナー組成物。

【請求項8】 前記マゼンタトナーが、着色剤として、前記ポリエステル樹脂とC、1ピグメントレッド122の水性ペーストおよびC、1ピグメントレッド57：1の水性ペーストとをフラッシング処理したフラッシング処理生成物、あるいは前記ポリエステル樹脂とC、1ピグメントレッド122の乾燥顔料およびC、1ピグメントレッド57：1の乾燥顔料とを加熱熔融して、高剪断力を付与しながら、混合することによって作成した高濃度顔料ペレットを用いることを特徴とする請求項1乃至7のいずれかに記載のフルカラートナー組成物。

【請求項9】 前記シアントナーが、着色剤として、前記ポリエステル樹脂とC、1ピグメントブルー15：3とをフラッシング処理したフラッシング処理生成物、あるいは前記ポリエステル樹脂とC、1ピグメントブルー15：3の乾燥顔料とを加熱熔融して、高剪断力を付与しながら、混合することによって作成した高濃度顔料ペレットを用いることを特徴とする請求項1乃至7のい

れかに記載のフルカラートナー組成物。

【請求項10】 前記イエロートナーが、着色剤として、前記ポリエステル樹脂とC、1ピグメントイエロー180とをフラッシング処理したフラッシング処理生成物、あるいは前記ポリエステル樹脂とC、1ピグメントイエロー180の乾燥顔料とを加熱熔融して、高剪断力を付与しながら、混合することによって作成した高濃度顔料ペレットを用いることを特徴とする請求項1乃至7のいずれかに記載のフルカラートナー組成物。

10 【請求項11】 潜像担持体上に潜像を形成する工程、該潜像を複数色の現像剤を用いて現像する工程を有し、複数色のトナー画像を形成するフルカラー画像形成方法において、該現像剤が請求項1乃至10のいずれかに記載のフルカラートナー組成物を有することを特徴とするフルカラー画像形成方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は電子写真用トナー、特にカラー画像を形成するのに適するフルカラートナー組成物及びそれを用いたフルカラー画像形成方法を提供しようとするものである。

【0002】

【従来の技術】 カラー現像方法は減色彩色方法等の3色合成方式を基礎とし、米国特許第2,962,374号明細書中に記載されるように、少なくとも3枚の静電潜像を形成後、異なる少なくとも3色のカラートナーによって現像し複写紙上で合成する方法が一般的である。この場合、現像、転写工程が一回である白黒現像に比べ、カラー現像では数種のトナー層が重ねられている分だけ定着像の厚さが厚くなり、また白黒原稿より画像面積が大きい為、定着画像のフィルム強度が小さい場合、定着画像に亀裂が生じ、光沢が損なわれたり、折り曲げたさいに画像欠損を生じる恐れがある。従って、定着されるカラートナーには、適度な光沢と優れたフィルム強度が要求される。

【0003】 一般に、トナーの定着特性を支配する要因は、トナーの主成分である結着樹脂の物性であり、代表的なトナーの結着樹脂としてはスチレン-アクリル系樹脂およびポリエステル系樹脂が挙げられる。

40 【0004】 スチレン-アクリル系樹脂は、一般に軟化点温度が高く、低光沢を有する出力画像を得るためには適しているが、高光沢を有する出力画像を得るためには、非常に高い熱量を与える必要があり、限られた消費電力の範囲でこれを達成することは困難であり、したがって装置の大型化、消費電力の増加が避けられない。また、スチレン-アクリル系樹脂の低分子量化は、画像強度の低下を招き、定着画像が屈曲等によりひび割れを生じる等の欠点を有するという問題がある。

50 【0005】 一方、ポリエステル系樹脂は、現在市販されている電子写真方式によるカラー画像形成装置のトナ

一に多用されており、一般に軟化点温度が比較的低く、高光沢を有する定着画像を得る場合には適している。また、定着画像のフィルム強度の観点からも、分子凝集力の大きいポリエステル樹脂が優れていることは公知である。

【0006】トナーを特徴付ける他の重要な成分である着色剤としては、顔料や染料が用いられ、顔料を用いるものとしては例えば、特公昭49-46951号公報、特開昭52-172023号公報に記載のものが挙げられる。また、染料を用いるものとしては、例えば、特開昭57-130043号公報、特開昭57-130044号公報に記載のものが挙げられる。

【0007】従来、カラー電子写真のマゼンタトナー用着色剤としては、アゾレーキ顔料、アントラキノ系染料、キナクリドン系顔料、ローダミン系染料およびそのレーキ顔料などがよく使用されている。上記着色剤のうちでキナクリドン系顔料は青みのマゼンタ顔料であるためプロセスカラーにおける青色の再現が良好で、保存性も優れているため、マゼンタ用着色剤として適している。しかしこの顔料はその色特性上、プロセスカラーの赤色再現が悪いという問題点がある。またマゼンタ用着色剤としてはアゾレーキ顔料もよく用いられる。この顔料は赤みのマゼンタ顔料であるため、他のマゼンタ顔料と比較してプロセスカラーの赤色の再現性が良好で着色力も強い顔料であるが、長時間の光の暴露に対し色相が変化してしまうという問題を有している。ローダミン系染料およびそのレーキ顔料はプロセスカラーにおける発色性および赤色～青色の再現が良好な色材であるが耐光性が著しく劣り、短時間の光の暴露に対し色相が変化してしまうという問題を有している。イエロートナー用着色剤としては、ジスアゾ系顔料、モノアゾ系顔料などがよく使用されている。ジスアゾ系顔料は、耐光性が劣り、長時間の光の暴露に対し色相が変化するという問題を有しており、モノアゾ系顔料は耐光性に優れたものが多いが、隠蔽性が強く透明性が悪いため、フルカラー用着色剤としては適していない。

【0008】このように、従来使用されている着色剤を含むカラートナーによって得られるフルカラー画像は、十分な色再現域と光暴露によるフルカラー画像保存性を両立するのが困難である。

【0009】

【発明が解決しようとする課題】そこで、本発明は従来の技術における上記のような実情に鑑み、その改善を図るべくなされたものである。すなわち、本発明の目的は、優れた色再現性を有し、フルカラー画像の光暴露による色相変化のない、形成された画像の色相保存性に優れたフルカラートナー組成物及びそれを用いたフルカラー画像形成方法を提供することにある。

【0010】

【課題を解決するための手段】本発明者等は発色性、色

再現性、耐光性にすぐれたカラー電子写真用フルカラートナーの着色剤を探索すべく鋭意研究を重ねた結果、マゼンタトナーにC.1ピグメントレッド122およびC.1ピグメントレッド57:1、シアントナーにC.1ピグメントブルー15:3、イエロートナーにC.1ピグメントイエロー180を着色剤として含有させることで、上記問題点が解決できることを見だし、本発明を完成させるに至った。

【0011】本発明のマゼンタトナー、シアントナー、イエロートナーからなる3色、あるいはこれに黒トナーを加えた4色からなるフルカラートナーは、結着樹脂および着色剤からなり、それぞれのトナーの結着樹脂としては、数平均分子量 $M_n=2500\sim4500$ 、重量平均分子量 $M_w=7000\sim30000$ 、軟化点が $95\sim120^\circ\text{C}$ 、ガラス転移点が $60\sim75^\circ\text{C}$ であるポリエステル樹脂を用い、着色剤としては先にのべた特定の染料を用いることが必須であり、好ましくは、着色剤として、マゼンタトナーであれば前記のC.1ピグメントレッド122の水性ペーストおよびC.1ピグメントレッド57:1の水性ペーストと前記結着樹脂と同じポリエステル樹脂とを該樹脂の軟化点以上の温度で常圧にて混練しフラッシング処理を施したフラッシング処理生成物、あるいは同じ着色剤の乾燥顔料と前記ポリエステル樹脂とを加熱溶融して、高剪断力を付与しながら、例えば、加熱型2本または3本ロールなどの手段により、混合することによって作成した高濃度顔料ペレットを用い、シアントナーであれば、同様にC.1ピグメントブルー15:3と前記ポリエステル樹脂とにより、得られたフラッシング処理生成物、あるいは高濃度顔料ペレットを用い、イエロートナーであれば、同様にC.1ピグメントイエロー180と前記ポリエステル樹脂とにより、得られたフラッシング処理生成物、あるいは高濃度顔料ペレットを用いることが好ましい。

【0012】

【発明の実施の形態】以下、本発明の実施の形態を詳細に説明する。

【0013】本発明のカラートナー組成物においてトナーの結着樹脂あるいは所望により好適な着色剤を調製するためのフラッシング処理、高濃度顔料ペレット調製に使用できる樹脂は、数平均分子量 $M_n=2500\sim4500$ 、重量平均分子量 $M_w=7000\sim30000$ 、軟化点 $95\sim120^\circ\text{C}$ 、ガラス転移点 $60\sim75^\circ\text{C}$ を有するポリエステル樹脂である。

【0014】本発明のポリエステル樹脂は、多価アルコール成分と多価カルボン酸とから製造されるものである。

【0015】多価アルコール成分としては、例えば、2価のアルコール成分として、エチレングリコール、プロピレングリコール、1,4-ブタンジオール、2,3-ブタンジオール、ジエチレングリコール、トリエチレン

グリコール、1, 5-ペンタンジオール、1, 6-ヘキサジオール、ネオペンチレングリコール、1, 4-シクロヘキサジメタノール、ジプロピレングリコール、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ビスフェノールA、水素添加ビスフェノールA等を用いることができる。3価以上のアルコール成分としては、グリセリン、ソルビトール、1, 4-ソルビタン、トリメチロールプロパン等を用いることができる。

【0016】また、上記多価アルコール成分と縮合させる2価カルボン酸成分としては、例えばマレイン酸、無水マレイン酸、フマル酸、フタル酸、テレフタル酸、イソフタル酸、マロン酸、コハク酸、グルタル酸、ドデセニルコハク酸、n-オクチルコハク酸およびこれらの酸の低級アルキルエステルを用いることができる。

【0017】本発明において、結着樹脂は、2価のアルコール化合物成分としてポリオキシエチレン(2, 2)-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン、ポリオキシプロピレン(2, 2)-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン、3価以上の多価アルコール成分および2価のカルボン酸を構成成分とすることが好ましい。

【0018】本発明に使用するポリエステル樹脂は、テトラヒドロフラン不溶分が0~10%であることが好ましい。その様なポリエステル樹脂を製造する際には、その分子量が適切な範囲となった時点で反応を終了する方法によって、生成するポリエステル樹脂の分子量が高くないようにして作製する必要がある。

【0019】本発明においては、ポリエステル樹脂は、数平均分子量Mnが2500~4500の範囲にあることが必要であり、より好ましくは2500~3500の範囲である。数平均分子量4500より大きい場合には、粉碎性が著しく低下し生産性が悪化し、他方、2500未満ではトナー像の強度が低下し、過粉碎(複写機現像機内でトナーが粉碎)され易くなるという問題がある。またポリエステル樹脂の重量平均分子量Mwは、7000~30000の範囲にあることが必要である。重量平均分子量が30000より大きい場合には、粉碎性が低下し生産性が悪化し、他方、7000未満では、ポリエステルの分子凝集力が低下しトナーの剥離性が悪化する。

【0020】さらに、本発明に使用するポリエステル樹脂は、その軟化点Tmが95°C~120°Cの範囲にあることが必要であり、また、そのガラス転移点Tgが60°C~75°Cの範囲にあることが必要である。Tmは、95°C未満の場合には、非オフセット温度領域を十分に確保することができなくなり、他方、120°Cを越えると低温定着が困難になる。また、Tgは、60°C未満の場合には、トナーの保存安定性が悪化し、高温高湿下などでは現像機内での凝集が問題となり、他方、75°Cを越えると低温定着が困難になる。

【0021】また、着色剤としては、マゼンタトナーに

C、1ピグメントレッド122およびC、1ピグメントレッド57:1を含有させ、シアントナーにC、1ピグメントブルー15:3を含有させ、イエロートナーにC、1ピグメントイエロー180を含有させることが必要であり、これらの着色剤顔料の組み合わせにより好ましい色再現性と画像の安定性が実現できるが、これらの着色剤顔料をそのまま結着樹脂に含ませるのではなく、以下に述べる如きフラッシング処理生成物や高濃度顔料ペレットを調製してそれを着色剤としてもちいることが、顔料の均一分散性や色再現性の観点から好ましい。

【0022】本発明のトナー組成物に用いる着色剤のフラッシング処理について具体的に説明すれば、上記好ましい着色剤として挙げた各顔料の水性ペーストを調製し、それを結着樹脂において示したのと同じポリエステル樹脂と混合し、ニーダー等の混練機を用いて加熱条件下で剪断力をかけながらフラッシングを行う。ここで、加熱温度を樹脂の軟化点以上まで上昇させることによって、顔料が樹脂に完全に移行し、大部分の水が系外に分離する。ここで分離した水を排出する。系内に残った微小の水もまた100°C以上で加熱混練をすることで、完全に除去しうる。

【0023】このようにして得られたフラッシング処理生成物においては、樹脂マトリックス中に高い割合で顔料が均一分散されている。このときの樹脂中の顔料含有量は、特に限定されないが、20~60重量%が好ましい。

【0024】本発明のトナー組成物に好適に使用し得る高濃度顔料ペレットの作製は、着色剤として挙げた各顔料を乾燥顔料の状態、前記のポリエステル樹脂に添加してニーダー等の混練機を用いて加熱溶融、混合するものであるが、このとき、更に加熱型2本ロールや3本ロール等の手段によって、高剪断力を付加したり、複数ロール間の間隙を通過させることで、顔料を樹脂中に均一分散させることが好ましい。このときの樹脂中の顔料含有量は、特に限定されないが、20~60重量%が好ましい。

【0025】これらの樹脂マトリックス中に高濃度の顔料を含む着色剤は、トナーを構成する結着樹脂と同じ樹脂に顔料が高濃度で均一に含まれているため、トナーを作製する際に、着色剤である顔料をそのまま配合する場合に比較して、顔料分散性と均一性の高いトナーを得ることができる。また、これらの着色剤のうち、製造の簡易性と顔料の均一性の観点から、フラッシング処理生成物を用いることが好ましい。

【0026】本発明におけるトナーは、結着樹脂としての前記ポリエステル樹脂および着色剤としての前記フラッシング色材あるいは高濃度顔料ペレットを、バンバリーミキサー、ニーダーコーター、CMミキサー、エクストルーダー等によって溶融・混練し、粉碎し、分級することにより製造することができる。得られたトナーの平

均粒径は3~9 μ m程度であることが好ましい。

【0027】本発明において、着色剤の含有量としては結着樹脂100重量部に対し0.5~15重量%、好ましくは1~10重量%にあることが望ましい。本着色剤の含有量が0.5重量%よりも少なくなると本着色剤の着色力が弱くなり十分な効果を発揮できない。15重量%よりも多くなると、透明性が悪化する。

【0028】本発明において、トナーには、耐オフセット性を完全なものにするために離型剤を添加することができる。トナーの帯電制御は、結着樹脂や着色剤自体によって行ってもよいが、必要に応じて色再現上問題のない帯電制御剤を併用してもよい。また、トナーに耐久性、流動性あるいはクリーニング性を向上させることを目的として、必要に応じて、シリカ、酸化チタン、酸化アルミニウム等の無機微粉末、脂肪酸あるいはその誘導体、および金属塩等の有機微粉末、フッ素系樹脂やポリエチレン微粒子、アクリル系樹脂微粉末等の樹脂微粉末等の樹脂微粒子を外添剤として添加することができる。

【0029】本発明のトナーは、一成分現像剤あるいは二成分現像剤として用いられる。二成分現像剤として用いる場合には、キャリアと混合して使用される。これらのキャリアとしては、フェライト、酸化鉄粉、ニッケルあるいは磁性金属粉キャリア、これらを樹脂でコートしたコートキャリア、磁性粉分散型キャリア等の公知のものをを用いることができる。

【0030】本発明におけるフルカラー画像の形成は、上記したシアン、マゼンタ、イエローの各カラートナーおよび必要に応じて黒トナーを用いて常法により実施することができる。具体的には、例えば帯電装置、各色に対応する露光手段、感光体上に各色の現像剤を供給する3つ又は4つの現像機、および定着装置を備えた複写装置を用いて、感光体を均一に帯電した後、まず第1色のカラートナーで現像し、次いで、同様にして順次第2色以降の静電潜像の形成（潜像形成工程）およびカラートナーによる現像（現像工程）を繰り返し、得られたトナー像を転写体上に各色トナー層が重ね合わされた未定着像が形成される。その後、この未定着像を定着装置で定着させることにより、所望のフルカラー画像を形成する。

【0031】本発明のフルカラートナー組成物によれば、汎用の複写装置などの画像形成装置により、色再現性に優れ、褪色の少ない安定性の良好なカラー画像を得ることができる。

【0032】

【実施例】以下、実施例により本発明をさらに具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。

<ポリエステル製の製造>以下に述べる原料組成の多価アルコール成分と、多価カルボン酸成分を、ステンレススチール製攪拌機、ガラス製窒素ガス導入管および流下式

コンデンサーを備えた4つ口丸底フラスコ中に投入し、このフラスコをマントルヒーターにセットした。次いで、ガス導入管より窒素ガスを導入し、フラスコ内を不活性ガス雰囲気中に保ちながら昇温した。その後、原料混合物100部に対して、ジブチルスズオキシド0.05部を添加し、反応物の温度を200℃に保ちながら所定時間反応させることにより、ポリエステル樹脂を得た。

【0033】得られたポリエステル樹脂の分子量分布は、テトラヒドロフランを溶媒としてGPC法により測定した。また、ガラス転移点T_gはDSC法により得られたチャートにおけるピークショルダーになる温度とし、また、軟化点T_mは、フローテスターにより求めた。

【0034】（実施例1）

<マゼンタトナーの調整>

（フラッシング色材の調整）テレフタル酸、ビスフェノールAのエチレンオキシド付加物、ビスフェノールAのプロピレンオキシド付加物、グリセリンを原料とし、前記の製造方法に従って得たポリエステル樹脂（軟化点110℃、ガラス転移点69℃、数平均分子量3100、重量平均分子量10300）100重量部に対し、C. I. Pigment Red 122の顔料ペースト60重量部（固形分として25重量部）とC. I. Pigment Red 57:1の顔料ペースト40重量部（固形分として18重量部）をニーダーにて加熱しながら混練したところ、90℃にて顔料の相移行を開始し、130℃にて水相と着色樹脂相が完全に分離する。ここでニーダーから水を除去し、更に混練を続け残留水分を蒸発させる。水を完全に除去した後に、冷却し、フラッシング色材を得た。

（マゼンタトナーの調整）フラッシングに使用したものと同一ポリエステル樹脂80重量部と、フラッシング色材20重量部よりなる混合物を、エクストルーダーによって熔融・混練し、カッターミルで粗粉碎し、さらにジェット気流を用いた微粉砕機を用いて粉砕した。得られた粉砕物を風力分級機を用いて分級し、平均粒径7 μ mの粒子を得た。この粒子100重量部と、酸化チタン微粒子0.8重量部をヘンシェルミキサーを用いて混合し、マゼンタトナーを得た。

<イエロートナーの調整>

（フラッシング色材の調整）テレフタル酸、ビスフェノールAのエチレンオキシド付加物、ビスフェノールAのプロピレンオキシド付加物、グリセリンから得たポリエステル樹脂（軟化点110℃、ガラス転移点69℃、数平均分子量3100、重量平均分子量10300）100重量部に対し、C. I. Pigment Yellow 180の顔料ペースト100重量部（固形分として50重量部）をニーダーにて加熱しながら混練したところ、90℃にて顔料の相移行を開始し、13

0°Cにて水相と着色樹脂相が完全に分離した。ニーダーから水を除去し、更に混練を続け残留水分を蒸発させる。水を完全に除去した後に、冷却し、フラッシング色材を得た。

(イエロートナーの調整) フラッシングに使用したものと同一ポリエステル樹脂75重量部と、フラッシング色材25重量部よりなる混合物を、エクストルーダーによって熔融・混練し、カッターミルで粗粉碎し、さらにジェット気流を用いた微粉碎機を用いて粉碎した。得られた粉碎物を風力分級機を用いて分級し、平均粒径7ミクロンの粒子を得た。この粒子100重量部と、酸化チタン微粒子0.8重量部をヘンシェルミキサーを用いて混合し、イエロートナーを得た。

<シアントナーの調整>

(フラッシング色材の調整) テレフタル酸、ビスフェノールAのエチレンオキシド付加物、ビスフェノールAのプロピレンオキシド付加物、グリセリンから得たポリエステル樹脂(軟化点110°C、ガラス転移点69°C、数平均分子量3100、重量平均分子量10300)100重量部に対し、C. I. Pigment Blue 15:3の顔料ペースト100重量部(固形分として50重量部)をニーダーにて加熱しながら混練したところ、90°Cにて顔料の相移行を開始し、130°Cにて水相と着色樹脂相が完全に分離した。ニーダーから水を除去し、更に混練を続け残留水分を蒸発させる。水を完全に除去した後に、冷却し、フラッシング色材を得た。

(シアントナーの調整) フラッシングに使用したものと同一ポリエステル樹脂85重量部と、フラッシング色材15重量部よりなる混合物を、エクストルーダーによって熔融・混練し、カッターミルで粗粉碎し、さらにジェット気流を用いた微粉碎機を用いて粉碎した。得られた粉碎物を風力分級機を用いて分級し、平均粒径7ミクロンの粒子を得た。この粒子100重量部と、酸化チタン微粒子0.8重量部をヘンシェルミキサーを用いて混合し、シアントナーを得た。

【0035】(実施例2)

<マゼンタトナーの調整>

(高濃度顔料ペレットの調整) 実施例1に使用のポリエステル樹脂100重量部とC. I. Pigment Red 122の乾燥顔料30重量部とC. I. Pigment Red 57:1の乾燥顔料20重量部を、バンバリーミキサーにて加熱熔融混合し、更に加熱型3本ロールにて5回パスさせ、高濃度顔料ペレットを得た。

(マゼンタトナーの調整) 高濃度顔料ペレットの調整に使用したものと同一ポリエステル樹脂80重量部と、高濃度顔料ペレット重量部よりなる混合物を、エクストルーダーによって熔融・混練し、カッターミルで粗粉碎し、さらにジェット気流を用いた微粉碎機を用いて粉碎した。得られた粉碎物を風力分級機を用いて分級し、平

均粒径7ミクロンの粒子を得た。この粒子100重量部と、酸化チタン微粒子0.8重量部をヘンシェルミキサーを用いて混合し、マゼンタトナーを得た。

<イエロートナーの調整>

(高濃度顔料ペレットの調整) 実施例1に使用のポリエステル樹脂100重量部とC. I. Pigment Yellow 180の乾燥顔料50重量部を、バンバリーミキサーにて加熱熔融混合し、更に加熱型3本ロールにて5回パスさせ、高濃度顔料ペレットを得た。

10 (イエロートナーの調整) 高濃度顔料ペレットの調整に使用したものと同一ポリエステル樹脂75重量部と、高濃度顔料ペレット25重量部よりなる混合物を、エクストルーダーによって熔融・混練し、カッターミルで粗粉碎し、さらにジェット気流を用いた微粉碎機を用いて粉碎した。得られた粉碎物を風力分級機を用いて分級し、平均粒径7ミクロンの粒子を得た。この粒子100重量部と、酸化チタン微粒子0.8重量部をヘンシェルミキサーを用いて混合し、イエロートナーを得た。

<シアントナーの調整>

20 (高濃度顔料ペレットの調整) 実施例1に使用のポリエステル樹脂100重量部とC. I. Pigment Blue 15:3の乾燥顔料50重量部を、バンバリーミキサーにて加熱熔融混合し、更に加熱型3本ロールにて5回パスさせ、高濃度顔料ペレットを得た。

(シアントナーの調整) 高濃度顔料ペレットの調整に使用したものと同一ポリエステル樹脂85重量部と、フラッシング色材15重量部よりなる混合物を、エクストルーダーによって熔融・混練し、カッターミルで粗粉碎し、さらにジェット気流を用いた微粉碎機を用いて粉碎した。得られた粉碎物を風力分級機を用いて分級し、平均粒径7ミクロンの粒子を得た。この粒子100重量部と、酸化チタン微粒子0.8重量部をヘンシェルミキサーを用いて混合し、シアントナーを得た。

【0036】(比較例1)

<マゼンタトナーの調整>

(高濃度顔料ペレットの調整) 実施例1に使用のポリエステル樹脂100重量部とC. I. Pigment Red 81:1の乾燥顔料50重量部を、バンバリーミキサーにて加熱熔融混合し、更に加熱型3本ロールにて5回パスさせ、高濃度顔料ペレットを得た。

40 (マゼンタトナーの調整) 高濃度顔料ペレットに使用したものと同一ポリエステル樹脂80重量部と、高濃度顔料ペレット20重量部よりなる混合物を、エクストルーダーによって熔融・混練し、カッターミルで粗粉碎し、さらにジェット気流を用いた微粉碎機を用いて粉碎した。得られた粉碎物を風力分級機を用いて分級し、平均粒径7ミクロンの粒子を得た。この粒子100重量部と、酸化チタン微粒子0.8重量部をヘンシェルミキサーを用いて混合し、マゼンタトナーを得た。

50 <イエロートナー> 実施例1のイエロートナーを使用し

た。

<シアントナー>実施例1のシアントナーを使用した。

【0037】(実施例3)

<マゼンタトナー>実施例1のマゼンタトナーを使用した。

<イエロートナー>実施例1のイエロートナーを使用した。

<シアントナー>実施例1のシアントナーを使用した。

<黒トナー>カーボンブラック(三菱化学社製、粒径：50nm)を使用した。

【0038】(比較例2)

<マゼンタトナーの調整>

(フラッシング色材の調整) 実施例1に使用のポリエステル樹脂100重量部とC. I. Pigment Red 122の顔料ペースト90重量部(固形分として40重量部)をニーダーにて加熱しながら混練したところ、90°Cにて顔料の相移行を開始し、130°Cにて水相と着色樹脂相が完全に分離した。ニーダーから水を除去し、更に混練を続け残留水分を蒸発させる。水を完全に除去した後に、冷却し、フラッシング色材を得た。

(マゼンタトナーの調整) フラッシングに使用したものと同一ポリエステル樹脂80重量部と、フラッシング色材20重量部よりなる混合物を、エクストルーダーによって熔融・混練し、カッターミルで粗粉碎し、さらにジェット気流を用いた微粉碎機を用いて粉碎した。得られた粉碎物を風力分級機を用いて分級し、平均粒径7ミクロンの粒子を得た。この粒子100重量部と、酸化チタン微粒子0.8重量部をヘンシェルミキサーを用いて混合し、マゼンタトナーを得た。

<イエロートナーの調整>

(フラッシング色材の調整) 実施例1に使用のポリエステル樹脂100重量部とC. I. Pigment Yellow 17の顔料ペースト100重量部(固形分として50重量部)をニーダーにて加熱しながら混練したところ、90°Cにて顔料の相移行を開始し、130°Cにて水相と着色樹脂相が完全に分離した。ニーダーから水を除去し、更に混練を続け残留水分を蒸発させる。水を完全に除去した後に、冷却し、フラッシング色材を得た。

(イエロートナーの調整) フラッシングに使用したものと同一ポリエステル樹脂82重量部と、フラッシング色材18重量部よりなる混合物を、エクストルーダーによって熔融・混練し、カッターミルで粗粉碎し、さらにジェット気流を用いた微粉碎機を用いて粉碎した。得られた粉碎物を風力分級機を用いて分級し、平均粒径7ミクロンの粒子を得た。この粒子100重量部と、酸化チタン微粒子0.8重量部をヘンシェルミキサーを用いて混合し、イエロートナーを得た。

<シアントナー>実施例1のシアントナーを使用した。

【0039】(比較例3)

<マゼンタトナーの調整>

(フラッシング色材の調整) 実施例1に使用のポリエステル樹脂100重量部とC. I. Pigment Red 57:1の顔料ペースト100重量部(固形分として50重量部)をニーダーにて加熱しながら混練したところ、90°Cにて顔料の相移行を開始し、130°Cにて水相と着色樹脂相が完全に分離した。ニーダーから水を除去し、更に混練を続け残留水分を蒸発させる。水を完全に除去した後に、冷却し、フラッシング色材を得た。

10

(マゼンタトナーの調整) フラッシングに使用したものと同一ポリエステル樹脂85重量部と、フラッシング色材15重量部よりなる混合物を、エクストルーダーによって熔融・混練し、カッターミルで粗粉碎し、さらにジェット気流を用いた微粉碎機を用いて粉碎した。得られた粉碎物を風力分級機を用いて分級し、平均粒径7ミクロンの粒子を得た。この粒子100重量部と、酸化チタン微粒子0.8重量部をヘンシェルミキサーを用いて混合し、マゼンタトナーを得た。

20

<イエロートナー>実施例1のイエロートナーを使用した。

<シアントナー>実施例1のシアントナーを使用した。

【0040】画像の評価方法

<トナー組成物による画像の形成>

(キャリアの調整) 平均粒径50ミクロンの球形鉄粉に含フッ素アクリル系樹脂をニーダーコーターを用いて膜厚約1.0ミクロンになるように被覆し、キャリアを得た。

30

(現像剤の調整) 上記実施例1~3および比較例1~3の各トナー6重量部に対して上記キャリアを100重量部混合して、現像剤を調整した。

(画像の形成) 上記実施例1~3および比較例1~3のトナーを用いた現像剤を富士ゼロックス社製A-C01 or 935に適用してレッド、グリーン、ブルー3色のパッチのある原稿、及び、中間色の多い人物のポートレートのコピーしてカラー画像を形成した。

<評価> カラーコピーにより形成された画像の評価は以下のように実施した。結果を下記表1に示した。

1) 色再現性の評価(測色色差計による)

40

採取したコピーのレッド、グリーン、ブルーのパッチをX-Rite 968にて測色し、原稿に対する色再現性を下記の基準で評価した。

【0041】

○: 良好な色再現性($\Delta E < 3$)

△: 原稿の色とのずれが確認できる($3 \leq \Delta E < 5$)

×: 原稿の色と明らかに異なる($\Delta E \geq 5$)

2) 色再現性の評価(目視による)

採取した3色のパッチのある原稿及び人物のポートレートの原稿とコピーをパネラーが目視にて比較し、原稿に対する色再現性を下記の基準で評価した。

50

【0042】

○：良好な色再現性（原稿との差が確認できない）

△：原稿の色とのずれが確認できる

×：原稿の色と明らかに異なる

3) 光暴露による色相変化

上記コピーにサンテスタ（島津制作所製）を用いて紫外線（56w/m²）を照射し、100時間照射後および200時間照射後の色相変化を前記色再現性と同様に、測色色差計及び目視にて下記の基準により評価した。

【0043】

○：紫外線未照射品に比べ色相変化がない

△：紫外線未照射品に比べ若干の色相変化が発生

×：紫外線未照射品に比べ顕著な色相変化が発生

【0044】

【表1】

	カラー画像	色再現性	色相変化	
			100 時間後	200 時間後
実施例 1	パッチ原稿	レッド	○	△
		グリーン	○	○
		ブルー	○	○
	人物ポートレート	○	○	○
実施例 2	パッチ原稿	レッド	○	△
		グリーン	△	○
		ブルー	○	○
	人物ポートレート	○	○	○
実施例 3	パッチ原稿	レッド	○	△
		グリーン	○	○
		ブルー	○	○
	人物ポートレート	○	○	○
比較例 1	パッチ原稿	レッド	○	×
		グリーン	○	○
		ブルー	○	△
	人物ポートレート	○	△	×
比較例 2	パッチ原稿	レッド	×	△
		グリーン	○	×
		ブルー	○	△
	人物ポートレート	△	△	×
比較例 3	パッチ原稿	レッド	○	△
		グリーン	○	○
		ブルー	×	△
	人物ポートレート	△	△	×

【0045】表1に明らかなように、本発明のフルカラートナー組成物を用いて形成した画像はマゼンタトナー、シアントナー、イエロートナーの3色からなるもの、さらに黒トナーを加えた4色からなるもののいずれも3色のパッチのある原稿はもとより、中間色の多い人物のポートレートについても色再現性に優れ、紫外線照射後も殆ど色相の変化が見られなかった。一方、本発明の特定の着色剤を使用していない比較例のフルカラートナー組成物を用いて形成した画像は色再現性、色相安定性のいずれをも満足するものは得られなかった。

【0046】

【発明の効果】本発明のフルカラートナー組成物は、良好な発色性、色再現性を持ち、かつ光暴露による画像の色相安定性に優れるという効果を有する。